



TITLE:

化學反應の輻射説　：　一次反應 の機構に関するRoyの説に就て

AUTHOR(S):

堀場, 信吉

CITATION:

堀場, 信吉. 化學反應の輻射説　：　一次反應の機構に関するRoyの説
に就て. 物理化學の進歩 1926, 1(1): 1-21

ISSUE DATE:

1926-10-10

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45789>

RIGHT:

化学反應の輻射説

一次反應の機構に關する Roy の説に就て

堀 場 信 吉

化学反應の輻射説 (Radiation Hypothesis of Chemical Reaction) は W. C. McC. Lewis (1) 及び J. Perrin (2) によつて各獨立に主張されてから十年の歳月を経過してゐる。此の説に就ては一時學者間に非常に注目されて 1922 年の五月の Faraday Society (3) にてはこの説に關する一般の討論があつたが其の際には可なりの反對があり其の後執筆者が英國の第一流の物理化学の教授に會つた時彼はその説を今や葬られつゝある説として話した。然し又最近光化学 (Photo-chemistry) の研究が彌々盛んとなるに従つて又々注意が喚起されて昨年から本年に亘つて多數の注目すべき論文が此の學説に關して發表された。1925 年の十月 Oxford に催された Faraday Society の Photochemical Reaction に關する討論會で再び多數の化学反應の輻射説に就ての意見が發表せられた。これ等の論文を比較研究して批評する事は極めて興味ある問題であるが限られたる紙數のもとに其をなし得ぬにより今其の中の興味あるものを撰出して抄録論議したいと思ふ。化学反應の輻射説は既に衆知の問題であるが一般讀者の便宜の爲めに最初に本説の今日に至る大要を記述して然る後に本論に於ては最近の本問題に關する論文の一つなる Roy (4) の説を論じと見様と思ふ。其の他の諸論文に就ては次の機會に説かんと考へる。

【1】化学反應輻射説の大要。

既に述べたるが如く Liverpool の大學の教授 Lewis (1) は Arrhenius (5)

(2)

(堀場信吉) 化学反応の輻射説

の化学反応に於ける學説即ち一般化学反応は分子が活性を帯びたる後に行はれると云ふのを用ひてその分子の活性を帯びしめるエネルギーの源は反應系の周囲の輻射からであるとし1モルの分子を活性にするエネルギーを Q_a としたならば Einstein の法則から

$$(1) \quad Q_a = N h \nu_a$$

N は Avogadro の數 h は Planck の恒數 ν_a は分子に吸収されて分子を活性とする輻射線の振動數であるとした。即ち分子はその周囲の ν_a なる輻射線を吸収して活性となり、それ自身で分解する反應が一次反應であり、活性になつた分子が二種相互に衝突して反應が進行するのが二次反應であるとしたのである。Lewis とは獨立に佛國の Perrin 教授 (2) は Lewis と全く同様の假説を考へた。特に Perrin は彼の説の出發點を一次反應の存在に置いた。ラヂオアクチブの原子の崩壊は一次反應であるがそれは原子内のエネルギーによる事明かである。然し今 AB と云ふ分子があり



と云ふ形の化学分解を行ふ時 Arrhenius の考へた様に AB なる分子が先づ活性を帯び即ち過剰のエネルギーを取つて然る後分解が進行するものであるとすれば何所から其の過剰のエネルギーが来るだらうか。若し AB 分子の衝突とせば AB の濃度で反應速度が異つて行かぬはならぬ。然も一次反應の速度は濃度に無關係で AB の分解速度は一立の容積で行はれる時も半立の容積で行はれる時も全く同様である。言ひ換ふれば AB の分子が一定せる平均生命があると云ふ事實は分子間の衝突に起因せぬ事を示してゐる。然らばその分子が活性となるエネルギーの源はこれを反應系の周囲の輻射より他に求めるものが無いと云ふ處から Perrin の假説は生れた。二次反應の場

合に於ては分子間の衝突が主なる原因となるので必しも化学反応の輻射説を必要としない。されば問題は果して一次反応なるものが實在するや否やが重大なる事となる。一般の化学書に一次反応として示されてあるものも純粹の一次反応でない。それは擬一次反応(Pseudo-monomolecular Reaction)と云ふべきものである。例へば溶液内の化学反応で在來一次反応と見做されて居るものが多數あるが溶液内の作用は液媒分子が反應物質の分子に衝突するので純粹の一次反応ではあり得ない。それ故瓦斯系の反應に問題を限らねばならぬ様になる。瓦斯反應で一次反応と見らるゝものも多くは容器の壁が接觸作用を行ふので異義のない一次反応を見出す事は極めて困難である。現在の處では Daniels and Johnston (6) 及び White and Tolman (7) Hunt and Daniel (8) 及び Hirst and Rideal (9) 等の研究によつて $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の分解が一次反應である様に見られてゐる。最近の Smith (10) の研究では SO_2Cl_2 の分解も一次反應である様である。若し純粹の一時反應が存在せぬものならば本學説を論議する事は無用の事であるが今は一次反應が實在するものとして議論を進め様と思ふ。最近 Daniels (11) は N_2O_5 の分解は一次反應であるが赤外線によつて反應速度に變化を生ぜぬ事を實驗した事は化学反應輻射説に致命傷を與へた様に見へるが後に述べるが如く尙ほ論議の餘地があるものとして本説の議論を進めよう。

一次反應式の一般の形は

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = k_1 N_{AB}$$

N_{AB} は AB なる分子の單位容積内の數である。 k_1 は速度恒數。Arrhenius に従ひ速度恒數と溫度との關係は

(4)

(堀場信吉) 化学反應の輻射説

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{Q_a}{RT^2}$$

或は

$$(2) \quad k_1 = k_0 e^{-\frac{Q_a}{RT}}$$

Q_a は 1 モルの瓦斯を活性化するに要するエネルギーであつて Lewis の所謂 Critical Increment である。Lewis の假説によれば上述の如く $Q_a = Nh\nu_a$ なる関係がある。若し ν_a なる輻射で AB 分子を活性にする事が出来るものなれば ν_a なる輻射に就て AB は吸収帯を有するだらう。Lewis は彼の説の證明として反應速度の恒数より計算せる Critical Increment Q_{a1} から ν_a を計算し AB が果して ν_a の輻射に對して吸収帯を有するや否やを検する事に最初は努力した。

然し此の如き企は全く失敗に終つた。物質の吸収帯と ν_a なる輻射の波長とは必ずしも一致せぬのである。Perrin は AB なる分子を活性化する輻射は必しも單色光でない。 $\nu'_a, \nu''_a, \nu'''_a, \dots$ と各種存在すると云ふた。然る時は計算から出した活性化エネルギー Q_a と輻射線との關係が單簡に求められなくなる。輻射説の假説はこゝに第一の困難に相遇したのである。

Lewis は彼れの説の他の證明の方法として。

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{Q_a}{RT}}$$

の k_0 を輻射説より計算して果して實測の k_1 と一致する結果を與ふるや否やを検せんとした(12)。

今輻射の吸収が連續性のものであるとして 1 秒間に 1 分子が ν_a の輻射を吸収する量は Planck (13) に従ひ

$$\frac{\pi c^2}{8m} \nu_a$$

e, m はそれぞれ電子の電荷と質量である。 $\mu\nu_a$ は輻射の密度で次の式で表はされる。

$$\mu\nu_a = \frac{8\pi h n^2 \nu_a^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu_a}{kT}}$$

σ は真空中の光の速度、 n は屈折率で瓦斯の場合は一般に 1 と置いて宜しい。 k は 1 分子に就ての瓦斯恒数即ち Boltzmann の恒数である。従つて N_{AB} 分子が 1 秒中に吸収するエネルギーは

$$\frac{8\pi^2 e^2 h \nu_a^2}{3mc^3} e^{-\frac{h\nu_a}{kT}} N_{AB}$$

1 分子の分解に要する Critical Increment は $h\nu_a$ ならば上の式を $h\nu_a$ で割れば一秒時に分解する数が出る理由である。

従つて

$$k_1 = \frac{8\pi^2 e^2 \nu_a^2}{3mc^3} e^{-\frac{h\nu_a}{kT}} N_{AB}$$

$$(3) \quad k_0 = \frac{3\pi^2 e^2 \nu_a^2}{3mc^3}$$

又一方に於て輻射が量子飛躍的 (Quantensprungweise) に分子に吸収せらるゝとせば分子と光量子との衝突の回数が反応の速度を定める。此の兩者の一秒時中の衝突の回数は Jeans (14) により

$$\pi\sigma_1\sigma_2\sqrt{v_1^2+v_2^2} N_1 N_2$$

$\sigma_1\sigma_2$ は兩者の粒子の半径、 v_1, v_2 は兩粒子の平均速度、 N_1, N_2 は兩粒子單位容積中の数である。 N_2 を光量子の数とすると $v_2=c$ 即ち光の速度となり v_1 は v_2 に比して無視する事が出来る。 σ_2 は Lewis は電子の半径に等しとした。即ち σ_2 は $10^{-13}em$, σ_1 は $10^{-8}em$ の程度のものである。 N_2 は ν_a と $\nu_a+d\nu_a$ の間の輻射の密度 $\mu\nu_a d\nu_a$ を $h\nu_a$ で割れば宜しい。

(6)

(堀場信吉) 化学反應の輻射説

故に

$$-\frac{1}{N_{AB}} \frac{dN_{AB}}{dt} = k_1 = \pi \sigma_1 \sigma_2 c N_2$$

或は

$$(4) \quad k_1 = \pi \sigma_1 \sigma_2 c \frac{8\pi\nu_a^2}{c^3} e^{-\frac{h\nu_a}{kT}} d\nu_a$$

かくの如くにして得たる Lewis の k_1 (式(3)及び(4))の式を用ゐて PH_3 , N_2O_5 等の分解の速度の實測値と比較するに計算値は非常に小さい次數を與へる。此處で化学反應の輻射説は第二の困難に相遇したのである。Langmuir (15) は化学反應の機構を輻射説にて説明せんとする事に對して不可能なる事を述べて居るがその一例として PH_3 の分解に關して次の様に説いてゐる。 PH_3 の分解が 948°K (絶對溫度) で行はれる時速度恒数が一秒に就て 0.012 である。一氣壓 948°K にて PH_3 瓦斯は cm^{-3} の中に 1.27×10^{-5} grmols 存在する。而してその分解のワモル數は

$$0.012 \times 1.27 \times 10^{-5} = 1.52 \times 10^{-7} \text{ grmols}$$

である。今速度恒數の溫度係數から Q_a を計算すると

$$Q_a = 73,000 \text{ cal/s}$$

従つて 1 cm^{-3} の中の PH_3 を活性化する熱は

$$0.0111 \text{ cal} = 465,000 \text{ ergs}$$

である。又 $73,000 \text{ cal} = (Nh\nu_a) \text{ cal}$ として輻射の波長を計算すると $\lambda = 393.1 \mu\mu$ である。今 Wien の輻射式を用ゐて此の溫度に於て一秒時に一平方センチメートルから出す $393.1 \mu\mu$ の單色光のエネルギー計算すると極めて僅少であり、たとへ $400 \mu\mu$ 以下のすべてのエネルギーを計算に入れても $1.3 \times 10^{-5} \text{ ergs}$ で PH_3 を到底活性化するエネルギーが無いと云ふのである。其の他 Polanyi (16) Tolman (17) も在來の輻射説

の困難を論じて居る。W. C. M. Lewis 及び Mc Keown (18) は Langmuir の説を駁してゐるが此處には挙げぬ。読者は原著又は Taylor の物理化学書 (19) に就て見られたい。何れにしても單色光による化学反應輻射説は非常に疑はしい。

Dushman (20) は一次反應式の速度恒数が容積に無關係にて ν のデメンション即ち振動数のデメンションである事から試みに次の様の式にて何の様の結果があるかと試みた。

$$(5) \quad k_1 = \nu e^{-\frac{Q_a}{RT}}$$

處が $Q_a = Nh\nu_a$ の ν_a と ν とが一致した。

即ち

$$\nu = \nu_a = \frac{Q_a}{Nh}$$

故に

$$k_1 = \frac{Q_a}{Nh} e^{-\frac{Q_a}{RT}}$$

Dushman は此の式を $\text{PH}_3 \rightarrow \text{P} + \frac{3}{2}\text{H}_2$ なる解離に應用せしに驚くべき程よく實驗結果と一致した。然し Dushman は此の如き式の理論的の意味を與へなかつた。PH₃ の分解に就ては其の後 Hinshelwood and Topley (21) が純粹の一次反應でなく不均一系の反應である事を述べてゐるので前に述べた如く現在にありては論義のない純粹の一次反應は N₂O₅ の分解のみである。Dushman の式を N₂O₅ の分解にあてはめて研究して居るのを Tolman (22) の論文の中に見る。

Daniels and Johnston (6) の研究によれば N₂O₅ の分解は秒を單位として

$$k_1 = 3.38 \times 10^{-5} \quad 298^\circ\text{K} \text{ にて}$$

$$k_1 = 4.87 \times 10^{-3} \quad 338^\circ\text{K} \text{ にて}$$

(8)

堀場信吉) 化学反應の輻射説

(5)式より Q_a を求む

$$\frac{4.87 \times 10^{-3}}{3.38 \times 10^{-3}} = \frac{e^{\frac{-Q_a}{8.32 \times 10^7 \times 333}}}{e^{\frac{-Q_a}{8.32 \times 10^7 \times 293}}}$$

$$Q_a = 1.047 \times 10^{12} \text{ ergs}$$

(5)式によりて 338°K の k_1 の値を求むる時

$$k_1 = \frac{1.047 \times 10^{12}}{4.00 \times 10^{-3}} e^{\frac{1.047 \times 10^{12}}{8.32 \times 10^7 \times 333}} = 19 \times 10^{-3}$$

この値と實測値 $k_1 = 4.87 \times 10^{-3}$ は異なれど在來の他の理論式が全く異なる次數の値を與ふるに反して最も望み多き式たる明かである。其處で此のDushmanの理論的の意味を解かうとする試が行はれた。Lewis (23) は彼の(3)式(4)式にて示したものの改訂を行つた。即ち Planck の吸收式の代りに Rayleigh (24) の式を用ひて見た。又 Christiansen (25) Christiansen and Krames (26) は分子間の衝突をやはり考に入れて Dushman の式の形のものを得た。Mc Keown (27) は又これに改訂を加へた。

Dushman の式は上述の如く實驗の結果と一致するも之を蒸發の問題に應用して蒸氣壓の式を求め Nernst の熱定理より得たる結果と比較するに一致せぬ。Nernstの熱定理は今日では最早や確實なる基礎を有するものとせられてゐるから此と一致せねば Dushmanの式は尙不完全なる事を免かれぬ。他に一次反應も分子間の衝突によるとして誘導した J. J. Thomson (28) の式がある。然し N_2O_4 の分解に於て Hunt and Daniel (8) の示した如く N_2 の存在で分解速度の變らぬ處から考へ分子衝突を主原因とは如何にしても認め難い。此の如く化學反應の輻射説は極めて困難なる立場にあつたが昨年來又再び多數の學者によつ論義せらるゝ様になつた事は前にも述べた様である。其の

主なるものは G. N. Lewis and Smith (29), Tolman (30), Roy (4), Rice (31), Ornstein (32), Hirst and Rideal (33) 等である。此等諸説の一般の傾向は化学反應輻射説の最初が單色光作用説であつたが作用する輻射線は單色光でなく廣い Band であるとしてゐる。此れにより前述輻射説の第一の困難である活性化エネルギーより見たる ν_0 と反應物質の吸收帶の一致せぬ點は問題でなくなる。然し第二の困難即ち Langmuir によつてなされたる批評の困難はたとひ廣き範圍の輻射線のエネルギーを計算しても除く事が出来ぬ。此の點は未だ明快なる解答が與へられてゐない様である。又最近の Daniels (11) の研究にて N_2O_5 の分解が系の外より與へたる赤外線にて分解速度が増進せぬ事實は輻射説に再び又大なる暗影を投じた様に見えるが反應系と溫度平衡にある輻射のエネルギーが普通の計算では活性化するに足らぬにかゝはらず反應進行する性質のもの故外部から與へた輻射が大なる問題とらぬかも知れぬ。即ち前述第二の困難の中に含まれたるものであるだろう。之を要するに化学反應の輻射説は今日尚ほ極めて不充分的學説である。或る人はかくの如き假説を論究するは徒らに机上の空の論であつて學術の進歩に貢獻する處が少ないと云ふかも知れぬ。然し執筆者は之れと異つた意見を有してゐる、即ち科學の新説なるもの學界に貢獻するに二様ある。一つはその基礎が確實で各種實驗的が事實を解明し又豫想せしめ得るもの。他はたとへ其の基礎が確實でなくても又極端に云へばその假説が誤りであつても、新しき實驗の方針を與へたものである時はその價值を認めざるを得ぬ。化学反應輻射説の當否は之を將來の解決に俟たねばならぬ。然れども此の假説が學界一般に一次反應に對する興味を喚起してこれに對す研究方針を與へた事のみでもすでに物理化学の進歩に大なる貢獻をしたと

(10)

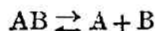
(堀場信吉) 化学反應の輻射説

云はねばならぬ。

本稿を書き終つた後 Hinshelwood and Hutchison (33) がアセトンの熱分解が一次反應である事を認めた事を知つたによりてこゝに附記して置く。

【2】 Roy の與へたる一次反應式

今此處に特に Roy (4) の論文を撰んだ理由は別に Roy の方法で化学反應の輻射説が解決されたと云ふ意味では無い。唯 Roy の式が在來多くの學者が Dushman の式に理論的に到達し様と試みたのに Dushman の式と形の變つたものでもよく實驗と一致した結果が得られる事と其の誘導法の中に面白い點を見出したからである。Roy の原著では



の形の反應を取り其の平衡の考察に當つて Einstein が Planck の輻射式を誘導したと同様の平衡状態を研究し其れに統計力學 (Statistical Mechanics) 的の研究法を用ゐたので一見可なり難解の様に見へる。其れで此處では Roy の到達した一次反應の式の形のものを直接に誘導して次の項に於て別に Roy の考察法を述べ様と思ふ。Roy の一次反應の式を誘導するには二つの假定が必要である。

- (1) $AB \rightleftharpoons A+B$ に分解するに要する仕事を ϕ とする。今分子 AB が ν なる輻射のエネルギーを吸収した時 $h\nu > \phi$ なる関係があれば AB 分子は A 及び B に分解し ϕ なるエネルギーが使用せられ残りの $h\nu - \phi$ は A 及び B 分子の運動のエネルギーとなる。A 及び B 分子の質量を m_A, m_B とし A, B の相對速度を v とする時

$$\frac{1}{2} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) v^2 = h\nu - \phi$$

$$h\nu_0 = Q$$

とし、 ν_0 より大なる振動数の輻射を AB が吸収する時反応は常に起るものと考え、 $Nh\nu_0 = NQ = Q_0$ は反応熱である。前項に考へた Q_0 が活性化に要す熱と考へたのとは異なるが ν_0 より大なる輻射が廣く反應にあづかるとするは G. N. Lewis and Smith (28) 及び Tolman (29) 等と等しい主張である。

(2). 分子と光量子と衝突して分子が光量子のエネルギーを吸収する作用球の切断面は波長 λ の 2 乗即ち $\left(\frac{c}{\nu}\right)^2$ に比例すると假定する。W. C. McC. Lewis の計算では前にのべた如くに光量子の大きさを電子の大きさとした。然し G. N. Lewis and Smith (28) 及び Ornstein (31) は共に光量子の作用球を波長の大きさを有するものとした。Roy は AB 分子の分解とその逆反應 $A+B \rightarrow AB$ との平衡關係から之を誘導した。これは次項に説明する事として今は假定として認容して置く。

上述の二つの假定から Roy の反應式は一般の輻射説の考へから容易に誘導が出来る、今 $AB \rightarrow A+B$ の反應に於て ν と $\nu+d\nu$ との間の輻射で反應する反應速度を k_ν とする。然る時は

$$-\left(\frac{dN_{AB}}{dt}\right) = k_\nu N_{AB}$$

N_{AB} は單位容積中の AB 分子の數である。輻射説の考へから明に k_ν は系の中の $\nu, \nu+d\nu$ の間の輻射密度を $h\nu$ で割つたものに比例する。輻射密度 $\mu_\nu = \frac{8\pi K_\nu}{c}$, K_ν は ν なる輻射の比強度 (Specific Intensity) c は光の速度依つて Roy は k_ν を次の様に置いた。

$$k_\nu = \frac{\alpha_\nu 4\pi K_\nu}{h\nu} d\nu$$

輻射密度 $\frac{8\pi K_\nu}{c}$ の代りに其の $\frac{1}{2}$ を取つたのは偏光してゐぬ輻射の

(12)

(堀場信吉) 化学反応の輻射説

半分が AB の分解に有効と考へたからである。然しかくの如き係数は後の結果に大なる影響を與へぬ。 α_ν は光量子と分子との作用球 (Sphere of Action) の切斷面、即ち有効面積である。此は前に擧げた Lewis の (4) 式と比較すると其の意味が解る。

偕て上の k_ν は ν の輻射の作用する速度である。前に述べた假定の第一によつて ν_0 より大きい凡ての輻射がこの作用に與るとすると全體の速度恒數 k_1 は明かに

$$k_1 = \frac{4\pi}{h} \int_{\nu_0}^{\infty} \frac{\alpha_\nu K_\nu d\nu}{\nu}$$

此の積分は α_ν が如何なる ν の函數であるかが解れば出来る。 K_ν は Planck の輻射式に従つて

$$K_\nu = \frac{h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

α_ν は前に擧げた第二の假定を用ゐて

$$\alpha_\nu = a \left(\frac{c}{\nu} \right)^2$$

と置く a は一つの比例恒數。然るときは

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{4\pi}{h} \int_{\nu_0}^{\infty} a \left(\frac{c}{\nu} \right)^2 \frac{h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \frac{1}{\nu} d\nu \\ &= 4\pi a \int_{\nu_0}^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \end{aligned}$$

化学反應を生ぜしめる ν は可なり大きく $\frac{h\nu}{kT}$ は 1 に比して可なり大と見る事が出来る。従つて

$$(6) \quad k_1 = 4\pi a \int_0^\infty e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu = \frac{4\pi a}{h} \cdot k \cdot T e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}$$

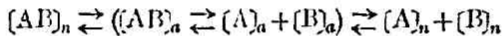
書き代へれば

$$(6') \quad k_1 = S T e^{-\frac{b}{T}}$$

と云ふ形となる。

此の形は W. C. M. Lewis や又 Dashman の與へた式とは T の關係が異つてゐる。G. N. Lewis (28) に於て此の形から尙ほ作用する分子のエネルギーに制限を置いて Dashman の形の式を誘導して居るか此處には述べぬ。

今迄述べた處では AB が輻射の作用で直に分解するものと考へた。次には在來から考へられた様に一つの活性状態を経て後分解するものとする。如何様の關係になるか研究して見様。其の反應式を下の形で表はす。



$[]_n$ と記したのは常態にあ分子「 a 」と記したのは活性化せるものを表はしてゐるものとする。

常態分子分解の速度は活性化分子が活性化成分に分解す速度で定められる。よつて(6)式から

$$(7) \quad -\frac{d}{dt}([N_{AB}]_n) = ([N_{AB}]_a) \cdot \frac{4\pi c}{h} \cdot k \cdot T e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}$$

Boltzmann の法則から

$$(8) \quad \frac{[N_{AB}]_a}{[N_{AB}]_n} = \frac{P_a^{AB}}{P_n^{AB}} e^{-\frac{(\epsilon_a - \epsilon_n)}{kT}}$$

P_a^{AB} , P_n^{AB} は AB 分子の活性態及び常態のものの統計的の重さ (Statistical

(14)

(坂場信吉) 化学反応の輻射説

Weight) であつて存在のプロバビリティーの係数である。($\epsilon_a - \epsilon_n$) = $h\nu_a^{AB}$ は活性化のエネルギーで ν_a^{AB} はその活性化の振動数である。(7)式及び(8)式から反応速度 k_1 は次の形で示される。

$$\begin{aligned}
 (9) \quad k_1 &= -\frac{1}{[N_{AB}]_n} \frac{d}{dt} [N_{AB}]_n = \frac{[N_{AB}]_a}{[N_{AB}]_n} \frac{4\pi a'}{h} \cdot k \cdot T \cdot e^{-\frac{h\nu_a}{kT}} \\
 &= \frac{p_a^{AB}}{p_n^{AB}} \cdot \frac{4\pi a'}{h} \cdot k \cdot T \cdot e^{-h(\nu_a^{AB} + \nu_n) / kT} \\
 &= \frac{4\pi}{h} a' \cdot k \cdot T \cdot e^{-(Q_a^{AB} + Q_n) / RT}
 \end{aligned}$$

こゝに

$$Q_n = N h \nu_n \quad \text{分解熱}$$

$$Q_a = N h \nu_a \quad \text{活性化熱}$$

$$Q_t = Q_a + Q_n \quad \text{全反応熱}$$

(9)式も結局(6')式と同様

$$(9) \quad k_1 = S' T e^{-\frac{b'}{T}}$$

となる。

この對數をとれば

$$(\log T - \log k_1) = \frac{b'}{2.303} T^{-1} - \log S'$$

($\log T - \log k_1$) と T^{-1} を坐標にとれば(9)式は一つの直線と交へねばならぬ。これを前に度々述べた N_2O_5 の分解にあてはめる。

$$\log k_1 = 10.8339 + \log T - \frac{5238}{T}$$

なる直線関係がある。

尙その結果を表示せば

(堀場信吉) 化学反応の輻射説 (15)

T	$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ (obs. by D and J)	$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ (obs. by W. and T)	$k_1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ cal
298	3.38	3.65	3.41
303	13.5	13.9	13.4
318	49.5	—	48.0
328	150.	—	160.
338	487.	—	487.

かくの如く實驗結果と計算値が非常によく一致してゐる。

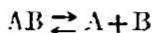
此の際の $b=12200$

依つて 全反應熱 Q_t は 23950 cal/s である。

【3】 Roy の反應有效面積の計算法

前頁にあげた Roy の反應式の誘導法は執筆者が假りに第一第二の假定を設けて解り易く結果を導いたのである。實際 Roy の原著では第一の假定は上述と同様であるが第二の假定は之を反應の平衡状態より統計力學的に誘導してゐる。其の計算を今こゝに委しく説明する餘裕を有せぬがたゞ誘導の考察法の大略を述べやう。

Einstein (35) は嘗て分子又は原子間の反應と輻射の平衡状態から巧に Planck の輻射式を誘導した。今 Roy は此の Einstein の考へ方と全く同様の方法を取り逆に Planck の式と比較して反應にあづかる分子のプロバビリティーの係數反應速度恒數中の不明の係數等の關係を求めたのである。



の反應に於て先づ輻射 ν によつて行はるゝ反應だけに注目する。前述の如く AB の分解の仕事をもととせば

(16)

(堀場信吉) 化学反応の輻射説

$$h\nu = \phi + \frac{1}{2} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) v^2$$

$\left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) = \mu$ とをき上の平衡の際のエネルギーの関係は

$$h\nu \rightleftharpoons \frac{1}{2} \mu v^2 + \phi$$

で示される。今 P_n を常態即ち解離せぬ分子の存在のprobabiltiyとなし P_v を解離せる分子 A 及び B が相対速度 v 及び $v+dv$ の間にあるprobabiltiyとすると統計力学的の計算から

$$\frac{P_n}{P_v} = \frac{C \cdot e^{\phi/kT} \frac{a h^3}{v^3}}{4\pi C \cdot V \cdot e^{-\frac{1}{2} \mu v^2/kT} \cdot v^2 \cdot dv} = \frac{a h^3 e^{\phi/kT}}{4\pi V \mu^2 v^3 dv}$$

V は系が存在する Hohlraum の容積 此の計算に就ては Jeans (14) 参照但し 素相容積 (Elementary Phase-space) $dq_1, dq_2, dq_3, dp_1, dp_2, dp_3$ を Planck の量子假説に従つて $a h^3$ に等して置いてある、 a は解離せぬ分子の統計的重さ (Statistical Weight) である。AB の分解の速度は前に述べた様に

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = k_{n \rightarrow v} N_{AB} = \frac{4\pi a_v K_v d\nu}{h\nu} N_{AB}$$

次に逆反応を考へる。逆反応 $A+B \rightarrow AB$ は二様に進行する。(1) は A 及び B の衝突であつてこれは輻射には無関係である。(2) は輻射の放射であつて此は系の輻射の強度 K_v に依る。 β_v を前者の有効衝突面積とし $\beta_v' K_v$ を後者の有効衝突面積とする。従つて逆反応の速度は

$$\frac{dN_{AB}}{dt} = \frac{(\beta_v + \beta_v' K_v) \cdot v}{V} [N_A \cdot N_B]$$

平衡状態の際は $\frac{dN_{AB}}{dt} = -\frac{dN_{AB}}{dt}$ 故に

$$\frac{4\pi\alpha_v K_v d\nu}{h\nu} N_{AB} = \frac{(\beta_v + \beta'_v K_v) \cdot v}{V} (N_A N_B)_0$$

然るに $N_{AB} / (N_A N_B)_0 = P_n / P_n$ 且つ $\rho = h\nu - \frac{1}{2} \mu v^2$

従つて $\frac{d\nu}{dv} = \frac{\mu v}{h}$ より

$$\frac{4\pi\alpha_v \cdot K_v}{\nu} \cdot e^{h\nu/kT} = \mu v (\beta_v + \beta'_v K_v)$$

即ち

$$K_v = \frac{\frac{\beta_v}{\beta'_v}}{\frac{4\pi}{\mu^2 v^2} \cdot \frac{\alpha_v}{\beta'_v} e^{h\nu/kT} - 1}$$

Planck の輻射式

$$K_v = \frac{h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

と比較する時は

$$(10) \quad \left. \begin{aligned} \frac{\alpha_v}{\beta'_v} \cdot \frac{ah}{\mu^2 v^2} &= 1 \\ \frac{\beta_v}{\beta'_v} &= \frac{h\nu^3}{c^2} \end{aligned} \right\}$$

なる関係が得られる。或は書きかへて

$$(10') \quad \frac{\alpha_v}{\beta_v} = \frac{c^2 \mu^2 v^2}{ah\nu^3}$$

A と B の結合の場合輻射の作用によるものは極めて少で A と B との衝突のものに比して無視出来るものである事は次の比を取つて見ても解る。

$$\frac{\beta'_v K_v}{\beta_v} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

(13)

(堀場信吉) 化学反応の輻射説

即ち $\beta_v \gg \beta_v' K_v$ よつて $A+B \rightarrow AB$ の反応の有効面積は β_v と見るもよろし。(10)式の物理的意義は

$$(11) \quad \left. \begin{aligned} \beta_v &\propto \frac{1}{(\mu v)^2} \\ \alpha_v &\propto \frac{1}{\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2} \end{aligned} \right\}$$

これは前項に挙げた第二の假定 α_v が波長の二乗に比例する事を示してゐる。

前に求めた $AB \rightarrow A+B$ の反応速度恒数 k_1 は

$$k_1 = \frac{4\pi}{h} \int_0^\infty \frac{\alpha_v K_v d\nu}{\nu}$$

この α_v に(10)式の値を入れる。

$$k_1 = -\frac{1}{N_{AB}} \frac{dN_{AB}}{dt} = \frac{4\pi\mu^2}{ah^2} \int_0^\infty \beta_v v^3 \frac{dv}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

此の積分は β_v が v と何様の函数関係にあるかを知らねば出来ぬ。今其れに對する知識は無いので(11)式から想像して Roy は $\beta_v v' = q$ とおき q を恒数と考へた。

従つて

$$(12) \quad k_1 = \frac{4\pi\mu^2 q}{ah} \int_0^\infty e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu = \frac{4\pi\mu^2 q}{ah^2} \cdot k \cdot T \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Roy は尚ほ $A+B \rightarrow AB$ の反応の速度より q の値を求め

$$q = \frac{2k}{\mu} \bar{\beta}_v$$

なる關係を得て居る。こゝに $\bar{\beta}_v$ は反應分子の切斷面に相當する値である。従つて(12)式は

$$(13) \quad k_1 = \frac{8\pi\mu k^2}{h^3} \cdot \frac{\bar{\beta}_0}{a} \cdot T \cdot e^{-h\nu/kT}$$

若し AB 分子が AB_a なる活性状態を経て A と B に分解するとすれば前項に挙げたと全く同様に計算して

最後に

$$(14) \quad k_1 = \frac{8\pi\mu k^2}{h^3} \cdot \frac{\bar{\beta}_0}{p_a^{AB}} \cdot T \cdot e^{-(Q_a^{AB} + Q_0)/RT}$$

式に到達する。之を實例に應用すれば下の様である。

瓦斯反應	$\frac{\bar{\beta}_0}{p_a^{AB}}$	Q cal
(a) $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$	$1.83 \cdot 10^{-15}$	23,950
(b) $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$	$3 \cdot 10^{-15}$	48,560

大正十五年七月編

文 献

- (1) Lewis, W. C. McC., J. Chem. Soc., 107, 796 (1916): 111 330. 457, 1036 (1917)
- (2) Perrin, J., Ann. de Phys. [9] 11, 5 (1919)
- (3) Catalysis with special reference to newer theories of Chemical Action
Trans. Faraday Society 17 (1922)
- (4) Roy, S., Proc. Roy. Soc. (A) 110, 543 (1925); Zeit. f. Physik, 34, 499 (1925); Zeit. phys. Chem., 120, 139 (1926)
- (5) Arrhenius, Zeit. phys. Chem., 4, 226 (1889)
- (6) Daniels and Johnston, J. Am. Chem. Soc., 43, 53 (1921)

(20)

(堀場信吉) 化学反應の輻射説

- (7) White and Tolman, J. Am. Chem. Soc. 47, 1240 (1925)
- (8) Hunt and Daniels, J. Am. Chem. Soc., 47, 1602 (1925)
- (9) Hirst and Rideal, Proc. Roy. Soc. (A) 109, 529 (1925)
- (10) Smith, D., J. Am. Chem. Soc. 47, 1832 (1925)
- (11) Daniels, J. Am. Chem. Soc., 48, 607 (1926)
- (12) Lewis, W. C. McC., Phil. Mag., [6] 39, 26 (1920)
- (13) Planck, M., Wärmestrahlung.
- (14) Jeans, J. H., The Dynamical Theory of Gases.
- (15) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 42, 2090 (1920)
- (16) Polanyi, M., Zeit. f. Physik., 1 337 (1920); 2, 90 (1920); 3, 31 (1920)
- (17) Tolman, R. C., J. Am. Chem. Soc., 42, 2056 (1920)
- (18) Lewis, W. C. McC., and Mc Keown, J. Am. Chem. Soc., 43, 1283 (1921)
- (19) Taylor, H. S., Treatise on Physical Chemistry Vol II. 1048 (1925)
- (20) Dushman, S., J. Am. Chem. Soc., 43, 394 (1921)
- (21) Hinshelwood and Topley, T. Chem. Soc., 125 333 (1924)
- (22) Tolman, R. C., J. Am. Chem. Soc., 43, 269 (1921)
- (23) Lewis, W. C. McC., Phil. Mag., [6] 46, 327 (1923)
- (24) Rayleigh, Phil. Mag. 32, 183 (1916)
- (25) Christiansen, J. A., Zeit. physik. Chem., 103, 91 (1923)
- (26) Christiansen, J. A., and Kramers, H. A. Zeit phys. Chem., 104, 451 (1923)
- (27) Mc Keown, Phil-Mag. 46, 321 (1923)
- (28) Thomson, J. J., Phil. Mag., 47 337 (1924)
- (29) Lewis, G. N., and Smith D. F., J. Am. Chem. Soc., 47, 1524 (1925)
- (30) Tolman, R. C., J. Am. Chem. Soc., 47, 1523 (1925)
- (31) Rice, J., Zeit phys. Chem., 120, 83 (1925)

- (32) Orustein, L. S., Zeit. phys. Chem., 120, 98 (1926)
- (33) Hirst, H. S., and Reade, E. K., Zeit. phys. Chem. 103 (1926)
- (34) Hinshelwood, C. N., and Hutchison, W. K., Proc. Roy. Soc., (A) 111
245 (1923)
- (35) Einstein, A., Ber. deut. phys. Ges. 18, 318 (1916)